

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 57-175751

(43)Date of publication of application : 28.10.1982

(51)Int.Cl. C03C 21/00
C03B 32/00

(21)Application number : 56-176737 (71)Applicant : NIPPON SHEET GLASS CO LTD
(22)Date of filing : 04.11.1981 (72)Inventor : KUME MAKOTO

(54) COLORING AND DECORATING METHOD OF GLASS CERAMIC

(57)Abstract:

PURPOSE: To form a granitic or mosaic pattern on the surface of a glass ceramic, by coating the surface of a molded glass ceramic article with a composition consisting of a compound of Ag, Cu and V, and heating the resultant film.

CONSTITUTION: The surface of a molded article of a glass ceramic containing an alkali metal, e.g. Na or K, before the crystallization is coated with a composition containing a compound, e.g. Ag_2SO_4 or $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, or a compound convertible into V_2O_5 on heating, e.g. NH_4VO_3 , with a viscous agent, e.g. methyl cellulose, and a wetting agent, e.g. water, in the form of a paste or slurry. The coated article is then heated to 500°C or above to crystallize the ceramic and form V_2O_5 produced from the compound of Ag or Cu, and a melt. The surface of the molded ceramic article is then wetted, and ions of Ag or Cu are partially subjected to the ion exchange with alkali ions of the ceramic to form a granitic or mosaic pattern.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭57—175751

⑪ Int. Cl.³
C 03 C 21/00
C 03 B 32/00

識別記号
1 0 2

庁内整理番号
8017—4G
7344—4G

⑬ 公開 昭和57年(1982)10月28日

発明の数 1
審査請求 有

(全 4 頁)

⑭ ガラスセラミックの着色装飾法

⑯ 発明者 久米真

芦屋市朝日ヶ丘1—27—310

⑰ 特 願 昭56—176737

⑱ 出 願 人 日本板硝子株式会社

⑲ 出 願 昭48(1973)12月 8 日

大阪市東区道修町 4 丁目 8 番地

⑳ 特 願 昭48—139845の分割

㉑ 代 理 人 弁理士 大野精市

明 細 書

1. 発明の名称

ガラスセラミックの着色装飾法

2. 特許請求の範囲

アルカリ金属を含有する組成の結晶化前のガラスセラミック成型体表面に、実質的に銀および銅化合物の少くともノ種および熱処理によって酸化バナジウム (V_2O_5) となるバナジウム化合物ならびに必要なに応じて添加される熱処理の際に分解する粘剤もしくは湿潤剤とからなる組成物を塗布し、 $580^\circ C$ 以上で結晶化に充分な熱処理を行うことにより花崗岩模様ないしはモザイク模様を形成せしめることを特徴とするガラスセラミックの着色装飾法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、実質的に銀および銅化合物の少くともノ種および熱処理によって酸化バナジウム (V_2O_5) を生じるバナジウム化合物とからなる組成物を、結晶化前のガラスセラミック成型体表面

に塗布し、続いてその結晶化前のガラスセラミック成型体を少くとも $580^\circ C$ 以上の温度で適当な時間熱処理を行うことによって、所定の結晶化と同時にガラスセラミック成型体表面に、花崗岩模様ないしは不均一な形状および大きさの区域を有するモザイク模様を形成せしめる新規な着色装飾法に関する。

従来より、銀および銅等の着色用イオンと、合によっては Al_2O_3 , TiO_2 , 粘土等の希釈剤と可塑剤と、湿潤剤とからなるペーストで、ガラスないしはガラスセラミック成型体を被覆し、その後、これらの被覆した成型体を軟化点以下の温度において、所望の着色を生じるのに十分な時間、加熱する方法が知られている。この方法では、普通は黄色、橙色、赤色、アンバー色等の均一な着色を呈し、またガラスないしはガラスセラミックが硫化物硫酸を含む場合には、硫化銀、硫化銅等の生成によって、褐色から黒色を呈する。これらの場合において、上記成型体表面に何等かの模様を形成せしめるためには、何等かの印刷手段によ

って上記ペーストを上記成型体表面に印刷し、その後、適当な熱処理を行なわなければならない。しかも、上記模様は単に均一な色で形成されるにすぎず、色の濃淡あるいは多色効果は得られない。

本発明の主な目的は、銀ないしは銅イオンをイオン交換焼付法によって、ガラスセラミックに適用する場合において、着色の濃淡が変化したあるいは場合によっては多種の色彩を呈する花崗岩模様ないしは不均一な形状および大きさの区域を有するモザイク模様を形成せしめることにある。

本発明の新規な装飾法は、実質的に銀および銅化合物の少くとも一種および熱処理によって γ 酸化バナジウム(V_2O_5)を生じるバナジウム化合物とからなる組成物に、場合によっては熱処理の際に分解するメチルセルロース等の粘糊剤および水等の溶剤を加えて、粉末、ペースト、スラリーあるいは、スプレーの形でその組成物を、装飾しようとする結晶化処理前のガラスセラミック成型体に適用し、その成型体を少なくとも約 580°C 以上の温度で、所望の装飾を達成するのに十分な

(3.)

の還元により、場合によっては Cu^{2+} への酸化により、さらにガラスないしはガラスセラミックが硫化物硫酸を含む場合には硫化銅の生成によって着色中心を与えられと考えられる。

組成物中に存在するバナジウム化合物は、熱処理温度においては、 γ 酸化バナジウムとなり、これは銀ないしは銅化合物と共に、被処理表面上で融液を形成する。

この融液はガラスとの濡れが悪く、この傾向は組成物中のバナジウム化合物の割合が多くなる程、大きくなる。このため、熱処理前に被処理表面上に着色用組成物を均一に塗布しても熱処理温度においては、この融液は不均一な大きさの水滴状集合を形成することになる。その結果、被処理表面上には場所的に不均一な銀ないしは銅イオンの濃度分布が形成され、従って場所的に不均一なイオン交換が行なわれることになる。このようにして被処理表面上にモザイク模様が生成せしめられる。更に重要なことは、 γ 酸化バナジウムは高温において酸素を放出する性質を有していることである。

(5.)

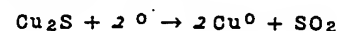
且つ結晶化するのに十分な時間熱処理することからなる。

得られた着色は美しく、浸透の深さは一般にはガラス組成および熱処理条件に依存するが、場合によっては生じる焼き付残留物を除去する研磨工程あるいは焼出し工程によっても着色が変化しない程度の着色の深さを得る処理条件を選ぶことは容易である。これらはまた、滑らかで、装飾していないガラスないしはガラスセラミック材料と同等の耐久性および硬度を示す。

本願の組成物中の種々の成分の機能は完全には理解されていないが、銀および銅イオンの一種以上とガラス中のアルカリイオンとのイオン交換が、着色に関係しているものと考えられる。このイオン交換によりガラスないしはガラスセラミック中に入った Ag^+ は Ag^0 への還元により、あるいはガラスないしはガラスセラミックが硫化物硫酸(S^{2-})を含む場合には硫化銀の生成によって着色中心を与えられと考えられる。同様に、ガラスないしはガラスセラミック中に入った Cu^+ は Cu^0 へ

(4.)

この γ 酸化バナジウムの酸化作用によって、着色は更に複雑な変化を受ける。例えば、銅化合物と γ 酸化バナジウムからなる組成物の場合、比較的短時間で低い温度の熱処理では、不均一な黄ないしは赤色のモザイク模様を呈するが、更に長時間ないしは高温の熱処理では、 γ 酸化バナジウムの上述の酸化作用の結果、 Cu^{2+} が生成することにより、空色ないしは緑色のモザイク模様を形成する。また、ガラスないしはガラスセラミックが硫化物硫酸を含む場合には、銅イオンはガラスないしはガラスセラミック中では前述の如く硫化銅を形成するが、 γ 酸化バナジウムが共存している時には、上記酸化作用により、次式のような反応が生じると考えられる。



このようにして生成した金属銅はコロイド粒子を形成し、いわゆる「銅赤」の色を示す。従って上記融液の水滴状集合の部分は赤く着色するが、それ以外の部分、すなわち γ 酸化バナジウムの量が少ない部分は硫化銅の存在によって灰色から黒

(6.)

色を示す。

この場合にも更に長時間ないしは高温度の熱処理では、赤色部分は酸化バナジウムの上記酸化作用による Cu^{2+} の生成によって、空色から緑色を示すようになる。このようにして、数種の色彩が同時に存在するモザイク模様が形成される。

次に、硫化物硫酸を含むガラスセラミックに、銀化合物と酸化バナジウムからなる組成物を適用する場合は、同様に、上記融液の水滴状集合の部分はコロイド銀粒子の生成による黄色を示すが、それ以外の部分は硫化銀および比較的少量のコロイド状銀粒子の生成によるとと思われる褐色を示す。

更に、銅化合物、銀化合物およびバナジウム化合物の三者からなる組成物を、硫化物硫酸を含むガラスセラミックに適用する場合には、クリーム色、淡黄色、緑色、灰青色、灰色等の多種の色彩の模様が形成される。

本発明は、以下の限定されない実施例によって具体的に説明される。

第1表は、結晶性ないしは非結晶性の、被処理

(7)

第3表

実施例 No.	ガラスNo.	塗布 組成物	(mg/Cm ²) 塗布量	熱処理条件 (°C-分)	色	
					モザイク部分	地の部分
1	1(磨)	A	10	900°-10分	赤	黒
2	2(#600)	A	10	900°-10分	ピンク	黒
3	1(#600)	B	5	900°-10分	灰赤	黒
4	1(#600)	C	5	900°-10分	薄黄	褐色
5	1(磨)	D	10	900°-10分	クリーム	淡灰青色
6	1(#600)	E	8	900°-10分	黄・クリーム	薄灰色
7	1(磨)	E	8	900°-10分	黄・橙褐色	薄灰色
8	1(#600)	F	10	900°-10分	緑	クリーム

第2表 (重量%)

No.	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Ag_2SO_4	NH_4VO_3
A	50	—	50
B	65	—	35
C	—	75	25
D	18	18	64
E	20	40	40
F	45	15	40

第3表において、ガラスセラミック平板の仕上げは、600番研磨仕上、磨仕上によるものである。

(9)

特開昭57-175751(3)

ガラスの組成を重量パーセントで示したものである。

第2表は、着色用組成物の組成を重量パーセントで示したものである。

第3表は、第1表に示された組成のガラス平板に、第2表で示された組成物を適用し、熱処理を行って得た装飾の色および熱処理条件を示す。

第1表 (重量パーセント)

成分	1	2
SiO_2	57.9	57.9
Al_2O_3	7.2	7.0
MgO	1.6	1.5
CaO	21.5	21.5
Li_2O	0.3	0.3
Na_2O	0.7	0.7
K_2O	6.6	6.6
ZnO	0.5	0
B_2O_3	3.5	3.8
Fe_2O_3	0.06	0.3
硫化物硫酸	0.10	0.3

(8)

ってそれぞれガラス板の面のかっこ内に示してある。

第2表の組成物に適量の水を加えてスラリー状にした塗付剤を、結晶化していないガラス平板上に塗付後乾燥を行ない、電気炉中で常温より毎分5°ないしは20°の速度で昇温し、所定の温度に5から30分保持した後、電力を切って炉内で放冷した。このガラス平板は、焼付残留物を簡単に除去した後、通常の弁柄ないしは酸化セリウムを使用する研磨方法で1分から5分間艶出し加工を行ない、その他の試料についてはそのまま洗滌した。

実施例No.12と13はそれぞれガラス組成、塗付組成物および熱処理条件が同じであるが、装飾される面の仕上げが異なっているものである。このように面の粗さが異なると、上記融液の集合状態が異なってくるため、得られた模様は異なる。

焼付残留物は、組成を調整することにより再生使用が可能であり、更に本発明では単一の熱処理工程によって装飾化と結晶化を同時に完成することができるため、本発明に従った方法によってき

(10)

わめて経済的に食器および装飾用物品ならびに内
装および外装用題材等に適したガラスセラミック
品を着色装飾することができる。

特許出願人 日本板硝子株式会社

代理人 弁理士 大野 精 市



(/ /)